

СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$)

Политов Б.В., Иванов И.Л., Цветков Д.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой перовскита являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях техники. Сложные оксиды состава $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0 - 0.6$) на данный момент рассматриваются как перспективные материалы для кислородных сенсоров и катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Для долгосрочной эксплуатации этих соединений очень важны условия их получения, границы существования, кристаллическая структура, а также совместимость друг с другом. Последний параметр особенно существен при создании источников безопасной и дешёвой энергии - топливных элементов. Для его оценки необходимо знать стандартные термодинамические функции контактирующих веществ. Однако в литературе отсутствуют какие-либо термодинамические характеристики рассмотренных выше соединений, в том числе и стандартные энтальпии образования.

Поэтому целью данной работы является определение стандартной энтальпии образования сложных оксидов состава $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0-0.6$) в зависимости от кислородной нестехиометрии.

В соответствии с поставленной задачей были разработаны и изготовлены две экспериментальные установки – закалочная печь, позволяющая контролировать содержание кислорода в образце методом высокотемпературной закалки, и калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой, в котором проводились измерения теплот растворения образцов.

Образцы синтезировали по стандартной керамической и глиcerin-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 72 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak».

В ходе работы установлены зависимости теплот образования исследуемых веществ состава $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6$) от нестехиометричности по кислороду.

СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Седнев А.Л., Цветков Д.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последнее время $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ интенсивно изучается исследователями и рассматривается как многообещающий катодный материал для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Он обладает рядом замечательных свойств: высокой электронной и ионной проводимостью, большой подвижностью кислорода, небольшим коэффициентом термического расширения, близким к YSZ, но вопрос об устойчивости этого соединения недостаточно хорошо изучен и является актуальным, так как напрямую определяет применимость этого сложного оксида как катодного материала в ТОТЭ.

В настоящей работе образцы оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ синтезировали по стандартной глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали металлический кобальт и предварительно прокаленные оксид иттрия Y_2O_3 , карбонат бария BaCO_3 . Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C в течение 48 часов. Фазовый состав полученного оксида контролировали рентгенографически. Параметры ячейки: $a=11.5944\text{\AA}$, $b=7.4802\text{\AA}$

Средний коэффициент линейного термического расширения оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, измерен на dilatометре DIL 402 С фирмы NetzschGmbh на воздухе в температурном интервале $25-1100^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и охлаждения $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Он составил $\text{КТТР}=1,36 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

Электропроводность образца измерена четырех-контактным методом на постоянном токе при температурах 900, 950, 1000 и 1050°C в интервале парциальных давлений кислорода $10^{-5}-0.21$ атм. Коэффициент Зеебека для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в температурном диапазоне $900-1050^\circ\text{C}$ составил $Q=14\text{мВ/К}$. Показано, что $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ обладает высокой общей электропроводностью, положительное значение коэффициента Зеебека говорит о том, что основным переносчик заряда является положительно заряженным. Высокое значение электропроводности, порядка 10^2 См/см при 1000°C , позволяет заключить, что основным носителем заряда являются электронные дырки.